Ueber das

Mesitylchlorphosphin

und einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Bernhard Hecker

aus **Stassfurt.**

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0197

Einleitung.

Aromatische Phosphorverbindungen sind zuerst von A. W. v. Hofmann dargestellt worden. Er erhielt z. B. das Benzylphosphin $C_6H_5 - CH_2 - PH_2$[1]) durch Erhitzen von Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zinkoxyd:

$$2\,C_6H_5{-}CH_2Cl + 2\,PH_4J + ZnO =$$
$$2\,P(CH_2{-}C_6H_5)H_2HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

In dieser Verbindung ist der Phosphor jedoch an einen CH_2 Rest gebunden, und es bildet dieselbe also eigentlich nur den Uebergang zu den wahren aromatischen Phosphorverbindungen, in welchen der Phosphor direkt an den Benzolkern gebunden ist. Solche erhielt zuerst A. Michaelis, indem er Phosphorchlorür auf Benzol einwirken liess, während Hofmann, vom Phosphorwasserstoff ausgehend, zu diesen Verbindungen zu gelangen suchte.

Nach der genannten Methode erhielt Michaelis das Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ als farblose, bei 220° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche der Ausgangspunkt einer grossen Zahl aromatischer Phosphorverbindungen wurde. Zur Ausführung der Darstellung des Phosphenylchlorids

[1]) B. 5. 100.

wurden die Dämpfe von Benzol und Phosphortrichlorid mit Hülfe eines eigenartig konstruirten Apparates, dem Phosphenylapparat,[1]) andauernd durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, wobei folgende Umsetzung vor sich ging:

$$C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5—PCl_2 + HCl.$$

Ein anderer, gleichfalls von A. Michaelis gefundener Weg, welcher zum gleichen Ziele führte, bestand in der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphorchlorür bei höherer Temperatur unter Druck[2]):

$$(C_6H_5)_2Hg + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HgClC_6H_5.$$

Von allgemeinster Anwendbarkeit erwies sich schliesslich ein Verfahren, nach welchem beim andauernden Kochen von Kohlenwasserstoff und Phosphorchlorür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich gleichfalls Chlorphosphine bilden[3]). Diese Reaktion liess sich nicht nur bei den Kohlenwasserstoffen, speziell den höheren Homologen des Benzols, anwenden, sondern auch bei durch Sauerstoff oder Stickstoffradikale substituirten Kohlenwasserstoffen, wie z. B. dem Anisol oder dem Dimethylanilin.

Aus den Chlorphosphinen lassen sich dann durch Substitution des Chlors nach verschiedenen Methoden mannigfache Phosphorderivate erhalten, sowohl primäre, sekundäre und tertiäre, wie auch solche, welche zugleich Radikale der aromatischen und Fettreihe enthalten.

Im Folgenden sei eine Uebersicht der bereits dargestellten Chlorphosphine und ihrer Säuren gegeben:

---

[1]) Ann. 181. 280.
[2]) Ann. 181. 288.
[3]) Ann. 212. 203.

[1]) Phenyl-chlorphosphin $C_6H_5PCl_2$	Phenyl-phosphinige Säure C_6H_5POHOH	Phenyl-phosphinsäure $C_6H_5PO(OH)_2$	
[2]) Tolylchlor-phosphin $C_6H_4{}^{CH_3}_{PCl_2}$ o. p.	Tolyl-phosphinige Säure $C_6H_4{}^{CH_3}_{POHOH}$ o. p.	Tolyl-phosphinsäure $C_6H_4{}^{CH_3}_{PO(OH)_2}$ o. p.	Benzo-phosphinsäure $C_6H_4{}^{COOH}_{PO(OH)_2}$ p.
[3]) Xylylchlor-phosphin $C_6H_3{}^{(CH_3)_2}_{PCl_2}$ 1. 3. 4. u. 1. 4. 2.	Xylylphos-phinige Säure $C_6H_3{}^{(CH_3)_2}_{POHOH}$ 1. 3. 4. 1. 3. 5. 1. 4. 2.	Xylyl-phosphinsäure $C_6H_3{}^{(CH_3)_2}_{PO(OH)_2}$ 1. 3. 4. 1. 3. 5. 1. 4. 2.	Toluphosphin-säure $C_6H_3{}^{COOH}_{CH_3}{}^{PO(OH)_2}$ 1. 3. 4. 1. 3. 5. 1. 4. 2.
[4]) Pseudocumyl-chlorphosphin $C_6H_2{}^{(CH_3)_3}_{PCl_2}$ 1. 2. 4. 5.	Pseudocumyl-phosphinige Säure $C_6H_2{}^{(CH_3)_3}_{POHOH}$ 1. 2. 4. 5.	Pseudocumyl-phosphinsäure $C_6H{}^{(CH_3)_3}_{PO(OH)_2}$ 1. 2. 4. 5.	Xylo-phosphinsäure $C_6H_2{}^{COOH}_{(CH_3)_2}{}^{PO(OH)_2}$ 1. 2. 4. 5. (α-Xylyl-phosphinsäure)
			Methylphtalo-phosphinsäure $C_6H_2{}^{(COOH)_2}_{CH_3}{}^{PO(OH)_2}$ (wahrscheinlich 1. 4. 3. 5).
[5]) Mesityl-chlorphosphin $C_6H_2{}^{(CH_3)_3}_{PCl_2}$ 1. 3. 5. 2.	Mesityl-phosphinige Säure $C_6H_2{}^{(CH_3)_3}_{POHOH}$ 1. 3. 5. 2.	Mesityl-phosphinsäure $C_6H_2{}^{(CH_3)_3}_{PO(OH)_2}$ 1. 3. 5. 2.	β-Xylyl-phosphinsäure $C_6H_2{}^{COOH}_{(CH_3)_2}{}^{PO(OH)_2}$
			Methyliso-phtalophosphin-säure $C_6H_2{}^{(COOH)_2}_{CH_3}{}^{PO(OH)_2}$

[1]) Ann. 181. 293.
[2]) Ann. 212. 205.
[3]) Ber. 20. 1718.
[4]) Rothe, Inaug.-Diss. Rostock. 1892.
[5]) Diese Abhandlung.

[1]) Naphthylchlorphosphin $C_{10}H_7PCl_2$	Naphtylphosphinige Säure $C_{10}H_7POHOH$	Naphtylphosphinsäure $C_{10}H_7PO(OH)_2$
[2]) Dimethylanilinchlorphosphin $C_6H_4N(CH_3)_2PCl_2$	Dimethylanilinphosphinige Säure $C_6H_4N(CH_3)_2POHOH$	Dimethylanilinphosphinsäure $C_6H_4N(CH_3)_2PO(OH)_2$
[3]) Diäthylanilinchlorphosphin $C_6H_4N(C_2H_5)_2PCl_2$		
[4]) Methylbenzylanilinchlorphosphin $C_6H_4N(CH_3)(C_7H_7)PCl_2$	Methylbenzylanilinphosphinige Säure $C_6H_4N(CH_3)(C_7H_7)POHOH$	
[5]) Aethylbenzylanilinchlorphosphin $C_6H_4N(C_2H_5)(C_7H_7)PCl_2$		
[6]) Methylphenylanilinchlorphosphin $C_6H_4N(CH_3)(C_6H_5)PCl_2$	Methylphenylanilinphosphinige Säure $C_6H_4N(CH_3)(C_6H_5)POHOH$	
[7]) Thiophenchlorphosphin $C_4H_3SPCl_2$	Thiophenphosphinige Säure $C_4H_3SPOHOH$	Thiophenphosphinsäure $C_4H_3SPO(OH)_2$

[1]) Ber. 9. 1051.
[2]) Ann. 260. 1.
[3]) Ann. 260. 34.
[4]) Ann. 260. 34.
[5]) Ann. 260. 36.
[6]) Ann. 260. 37.
[7]) Ber. 25. 1514.

Die vorliegende Arbeit, welche auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt wurde, beschäftigt sich mit der Untersuchung des Chlorphosphins des Mesitylens, welches nach der Chloraluminiumreaktion sich bildet, wenn auch etwas schwerer, als das Pseudocumylchlorphosphin.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Abhandlung niedergelegt.

Experimenteller Theil.

Mesitylen und Phosphortrichlorid wirken ohne Weiteres nicht auf einander ein; fügt man aber zu dem Gemisch beider reines oxychloridfreies Aluminiumchlorid hinzu, so tritt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter ziemlich starker Erwärmung und Bildung von Mesitylchlorphosphin eine schwache Salzsäure-Entwickelung ein. Dieselbe steigert sich zu einiger Heftigkeit beim Erhitzen.

Die Reaktion verläuft nach der Formel:

$$C_9H_{12} + PCl_3 = C_9H_{11}PCl_2 + HCl.$$

Zur Ausführung der Synthese wurden 100 g Mesitylen, 115 g Phosphortrichlorid (114,5 g beträgt die theoretische Menge) und 20 g Aluminiumchlorid in einem geräumigen Kolben am Rückflusskühler ca. 30 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit hatte die anfangs stürmische Gasentwickelung fast völlig aufgehört. Sofort nach dem Erhitzen löste sich das Aluminiumchlorid zu einer braunen, den Boden des Kolbens bedeckenden, syrupartigen Masse, welche nach 30 Stunden ca. das doppelte Volum einnahm.

Nach dem Erkalten wurde die in zwei Schichten getheilte Flüssigkeit mit trockenem Petroläther vom Siedepunkt bis 70° übergossen und kräftig durch-

geschüttelt, wobei sich die obere, klare Schicht völlig löste und sich bequem abgiessen liess. Nach fünfmaligem Ausschütteln waren die braunen, anfangs ziemlich dünnflüssigen Schmieren so zähe geworden, dass sie beim Umkehren des Kolbens nur langsam nachflossen.

Die ätherische Lösung des gebildeten Chlorphosphins wurde nun wohlverschlossen über Nacht stehen gelassen, wobei sich mechanisch mitgerissenes Aluminiumchlorid fest an den Wänden des Gefässes absetzte. Nach dem Abgiessen der klaren Flüssigkeit in einen trockenen Kolben wurde der Petroläther auf dem Wasserbade abdestillirt, wobei zugleich auch der grösste Theil des unverbrauchten Phosphortrichlorids mit überging, und der Rest der fraktionirten Destillation unterworfen.

Von 80° bis 140° ging vorzugsweise Phosphortrichlorid, gemengt mit etwas Mesitylen, über, von 140° bis 170° hauptsächlich Mesitylen, welches zu neuen Synthesen verwandt wurde. Von 170° bis 200° ging nur wenig über, bestehend aus Mesitylen und etwas Mesitylchlorphosphin, welches zur Gewinnung mesitylphosphiniger Säure verwandt wurde. Von 200° an wurde in einem langsamen Kohlensäurestrom aus möglichst kleinen Kolben mit ganz niederem Kühlrohransatz destillirt. Bis 270° ging Chlorphosphin, mit etwas Mesitylen gemengt, über. Fraktion 270° bis 280° schien die reine Verbindung zu enthalten. Das Destillat von 280° bis über 300° war wieder unrein und gelblich gefärbt. Eine abermalige Fraktionirung des von 200° an siedenden Theiles lieferte weitere Mengen des über 270° siedenden Produktes.

Die Ausbeute an reiner Verbindung steht weit hinter der beim Toluol, Xylol und Pseudocumol zurück. Sie betrug anfangs 5 bis 7 g von 100 g

angewandten Mesitylens, später überstieg sie bei absolut gleicher Behandlung nicht 3 g. Zum Theil mag dies an der gleichzeitigen Bildung eines Dimesitylchlorphosphins liegen, welches jedoch nicht isolirt werden konnte, oder auch am Phosphortrichlorid, indem bei Anwendung ganz reinen Phosphortrichlorids die Ausbeute an Clorphosphin geringer war; die Hauptschuld trägt jedoch der Umstand, dass sich das Aluminiumchlorid nicht vollständig entfernen liess. Das Aluminiumchlorid scheint mit dem Chlorphosphin eine Doppelverbindung zu bilden, welche in überschüssigem Chlorphosphin und Petroläther löslich ist. Bei hohen Temperaturen zersetzt dieselbe sich wieder, und das frei gewordene Chloraluminium wirkt dann stark zersetzend auf das Chlorphosphin ein.

Ein konstanter Siedepunkt war nicht zu erreichen; das Thermometer stieg gleichmässig von 30° bis über 300°. Dass aber die Fraktion 270° bis 280° fast reines Mesitylchlorphosphin enthielt, ging sowohl aus der Analyse hervor, als auch daraus, dass das Destillat nach dreiviertel Jahr ruhigen Stehens fast durchweg in centimetergrossen, wasserhellen Tafeln krystallisirte. In einem Kältegemisch erstarrte es sofort. Die krystallisirte Verbindung siedete fast konstant.

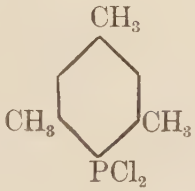
Die Menge des jedesmal zurückgewonnenen Mesitylens von Fraktion 140° bis 170° betrug für je 100 g Mesitylen 45 g, die der braunen öligen Substanz ca. 55 g.

Aus den gesammelten Fraktionen von 80° bis 140° wurden weitere Mengen Mesitylen zurückgewonnen, indem das darin befindliche Phosphortrichlorid mit konzentrirter Kalilauge zersetzt wurde. Hierbei sammelte sich alles Mesitylen an der Oberfläche der ins Sieden geratenden Flüssigkeit an,

von der es nach beendeter Reaktion abgeschieden wurde. Mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt, wurden auf diese Weise von 1 kg angewandtem Mesitylen 148 g zurückgewonnen.

Erwähnt sei noch, dass stets nur selbst angefertigtes, reines Aluminiumchlorid angewendet wurde. Ein Versuch mit käuflichem gab fast gar keine Ausbeute von Mesitylchlorphosphin.

Da das Mesitylen symmetrisch gebaut ist, so konnte durch Austausch eines Wasserstoffatoms des Benzolkernes gegen Chlor nur ein Mesitylchlorphosphin entstehen:



Mesitylchlorphosphin.

(Mesitylphosphorchlorür.)

$C_6H_2(CH_3)_3PCl_2$

Die reine Verbindung bildet bei der langsamen Krystallisation centimetergrosse, wasserhelle Tafeln, welche bei 35° bis 37° schmelzen. Die Thatsache, dass Mesitylchlorphosphin schon bei Stubentemperatur krystallisirt, wurde erst gegen Ende der Arbeit zufällig beobachtet. Ausser dem Mesitylchlorphosphin ist nur noch para-Tolylchlorphosphin fest. (Schmelzpunkt 25°.) Die Verbindung siedet unzersetzt bei 273° bis 275°. Geringe Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe hindern die freiwillige Krystallisation. Dieselbe tritt selbst nicht ein beim Zusammenbringen des unreinen Chlor-

phosphius mit einem fertig gebildeten Krystall, vielmehr löst sich dieser auf. Dagegen erstarrt die Flüssigkeit sofort in einem Kältegemisch. Die nicht absolut reine Verbindung bildet eine das Licht stark brechende, farblose Flüssigkeit. Das Chlorphosphin vom unten angegebenen richtigen Chlorgehalt zeigte ein spezifisches Gewicht 1,205 bei 15° auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

0,1771 g Substanz gaben bei direkter Fällung mit $AgNO_3$ 0,2285 g AgCl.

Berechnet für: $C_9H_{11}PCl_2$	Gefunden:
Cl 32,09 %	31,90 %,

Mit Wasser und Alkohol zersetzt es sich nach den Gleichungen:

$$C_9H_{11}PCl_2 + 2H_2O = C_9H_{11}POH(OH) + 2HCl \text{ und}$$
$$C_9H_{11}PCl_2 + 2C_2H_5OH = C_9H_{11}POH(OH) + 2C_2H_5Cl$$

zu phosphiniger Säure und Salzsäure resp. Aethylchlorid.

Chlor und Brom werden unter starker Erwärmung addirt, indem eine gelbliche, beziehungsweise orange gefärbte Krystallmasse entsteht.

Mesityltetrachlorphosphin.

(Mesitylphosphortetrachlorid.)

$C_6H_2(CH_3)_3PCl_4$.

Wird Mesitylchlorphosphin mit gasförmigem Chlor zusammengebracht, so wird letzteres unter starker Erwärmung addirt, indem der Phosphor aus dem dreiwerthigen in den fünfwerthigen Zustand übergeht. Um durch die starke Erwärmung entstehende Spaltungsprodukte nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde mit Eis gekühlt.

Die Operation geschah in der Weise, dass in einer starkwandigen Absaugflasche ca. 15 g des Chlorürs abgewogen wurden und unter Abkühlung durch Eis über dasselbe ein langsamer Strom getrockneten Chlors geleitet wurde. Das gebildete Tetrachlorphosphin schied sich bald als feste Krystallmasse aus, und um nun von dieser eingeschlossenes, unangegriffenes Chlorür der Reaktion gleichfalls zugänglich zu machen, wurde häufig mit einem breiten Glasstabe durchgeknetet. Von Zeit zu Zeit wurde gewogen, und nach ca. 20 Minuten war die theoretische Gewichtszunahme erreicht, nachdem zuvor das überschüssige Chlor durch einen Kohlensäurestrom entfernt war.

Das Mesityltetrachlorphosphin bildet in nicht ganz reinem Zustande eine etwas gelblich gefärbte Krystallmasse, die bei ca. 70° schmilzt.

Wegen der leichten Veränderlichkeit der Verbindung durch den Wasserdampf der Luft wurde auf ein Reinigen derselben durch Umkrystallisiren und auf eine Analyse verzichtet. Die Bildung des Tetrachlorphosphins ging ja auch aus der Gewichtszunahme im Chlorstrom hervor.

Mit wenig Wasser zersetzt sich die Verbindung unter Austritt von Salzsäure zu Mesitylphosphoroxychlorid, mit mehr Wasser zu Mesitylphosphinsäure, entsprechend den Gleichungen:

$$C_9H_{11}PCl_4 + H_2O = C_9H_{11}POCl_2 + 2HCl \text{ und}$$
$$C_9H_{11}POCl_2 + 2H_2O = C_9H_{11}PO(OH)_2 + 2HCl.$$

Mesityloxychlorphosphin.

(Mesitylphosphoroxychlorid.)

$$C_6H_2(CH_3)_3POCl_2.$$

Ausser durch Einwirkung von Wasser auf das Tetrachlorid bildet sich Mesityloxychlorphosphin

auch beim Ueberleiten von gasförmiger schwefliger Säure über das Tetrachlorid. Es resultirt ein Gemenge von Thionylchlorid und der gewünschten Verbindung;

$$C_9H_{11}PCl_4 + SO_2 = C_9H_{11}POCl_2 + SOCl_2.$$

Zur Ausführung der Reaktion wurde über das in der starkwandigen Absaugflasche befindliche Tetrachlorid trockene schweflige Säure geleitet, wobei es unter starker Erwärmung zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit zerfloss, die beim Erkalten zu grossen Tafeln erstarrte. Das gebildete Thionylchlorid konnte leicht durch Destillation von Oxychlorid getrennt werden. Nachdem bei 78° alles Thionylchlorid übergegangen war, stieg das Thermometer schnell bis über 360° und es destillirte nun fast reines Oxychlorid über, welches nach dem Erkalten in der Vorlage zu grossen wasserhellen Krystallen erstarrte. Dieselben wurden mit Petroläther einige Male abgewaschen, wobei ein Theil in Lösung ging, und über Natronkalk im Vakuum von etwa anhängender Salzsäure befreit.

I. 0,2942 g der Verbindung gaben bei direkter Fällung mit $AgNO_3$ 0,348 g AgCl.

II. 0,1872 g gaben 0,2246 g AgCl.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_9H_{11}POCl_2$	I	II
Cl	29,93 %	29,25 %	29,67 %.

Das Mesityloxychlorphosphin bildet grosse, wasserhelle Krystalle, welche bei 92° bis 93° schmelzen. Es siedet unzersetzt über 360°. An der Luft zerfliesst es unter Wasseraufnahme nach ca. einer halben Stunde zu einer klebrigen, klaren Masse, die nach Verlauf von zehn Stunden in die feste, weisse Phosphinsäure übergeht. In Petrol-

äther ist es ziemlich leicht löslich. Mit Wasser zersetzt es sich nur langsam unter Austritt von Salzsäure zu Phosphinsäure.

Mesitylphosphinige Säure.

$C_6H_2(CH_3)_3POH(OH)$.

Durch Aufnahme je zweier Atome Sauerstoff und Wasserstoff und Abspaltung von Salzsäure entsteht aus dem Mesitylchlorphosphin die mesitylphosphinige Säure. Auch hier geht der Phosphor aus dem dreiwerthigen in den fünfwerthigen Zustand über, und entspricht vorstehende Säure der phosphorigen Säure:

$$C_9H_{11}PCl_2 + 2H_2O = C_9H_{11}P\begin{matrix}O\\H\\OH\end{matrix}$$

Zur Gewinnung derselben wurden zunächst die bei der Darstellung des Chlorphosphins erhaltenen, durch Kohlenwasserstoffe stark verunreinigten Fraktionen von 170° bis 200°, 200° bis 270° und 280° bis über 300° verwendet. Beim Eintragen derselben in Wasser schied sich bald ein Kuchen von zusammenhängenden Krystallen aus. Sie wurden, nachdem sie zerdrückt waren, von den an der Oberfläche des Wassers schwimmenden Kohlenwasserstoffen getrennt, mit Petroläther und Wasser gewaschen und in siedendem Wasser gelöst, wobei sich 1 g in ca. 125 g Wasser löste. Nach dem Filtriren und Erkalten schied sich die Säure in langen weissen Nadeln aus. Ein abermaliges Umkrystallisiren aus Wasser erwies sich als überflüssig, da in beiden Fällen der Schmelzpunkt der gleiche war.

I. 0,6282 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 1,3468 g CO_2 und 0,4175 g H_2O.

II. 0,3389 g gaben 0,7245 g CO_2 und 0,225 g H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_9H_{13}PO_2$	I	II
C	58,71 %	58,47 %	58,31 %
H	7,08 %	7,40 %	7,39 %.

0,2927 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrom 0,1748 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_9H_{13}PO_2$	
P	16,86 %	16,69 %.

Die mesitylphosphinige Säure bildet glänzende, weisse, lange Nadeln, die sehr luftbeständig sind. Unlöslich ist sie in Petroläther, sehr schwer in Aether, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Chloroform und Essigäther.

Sie ist eine einbasische Säure und bildet daher nur eine Reihe von Salzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 147°. Beim starken Erhitzen spaltet sie sich leicht in Mesitylphosphinsäure und Mesitylphosphin:

$$3C_9H_{11}POH(OH) = 2C_9H_{11}PO(OH)_2 + C_9H_{11}PH_2.$$

Salze der mesitylphosphinigen Säure.

Mesitylphosphinigsaures Kalium.

$C_9H_{11}POHOK$.

Das Salz wurde erhalten, indem in eine Lösung von KOH so lange feste Säure eingetragen wurde, als sie sich auflöste. Es entstand eine neutral reagirende Lösung, welche im luftverdünnten Raum stets dickflüssiger werdend, zuletzt kleine wasserhelle Nadeln ausschied.

0,3378 g der bei 70° getrockneten Substanz gaben 0,3731 g K_2PtCl_6.

	Berechnet für: $C_9H_{11}PO_2HK$	Gefunden:
K	17,60 %	17,79 %.

Das Salz ist äusserst hygroskopisch und wird an der Luft sofort klebrig und zerfliesst. In Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältniss löslich, fast unlöslich in Aether und Petroläther.

Mesitylphophinigsaures Ammonium.

$C_9H_{11}POHONH_4$.

Auch dieses Salz wurde durch Eintragen von fester phosphiniger Säure in Ammoniakflüssigkeit bis zur neutralen Reaktion und Verdunsten im luftverdünnten Raum in Form kleiner, weisser Nadeln erhalten.

0,310 g der bei 40° getrockneten Substanz gaben 0,350 g $(NH_4)_2\ PtCl_6$.

	Berechnet für: $C_9H_{11}PO_2NH_5$	Gefunden:
NH_4	8,97 %	9,16 %.

Die Verbindung ist nicht hygroskopisch, aber, wie das Kaliumsalz, äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Bei 70° zerfliesst sie zu einer zähen, klaren, hellgelben Masse.

Mesitylphosphinigsaures Phenylhydrazin.

$C_9H_{11}PO_2H_2 . C_6H_5NH—NH_2$.

Die Verbindung wurde durch Neutralisation der in wenig Wasser befindlichen phosphinigen Säure durch reines, ammoniakfreies Phenylhydrazin, Verdunsten der Lösung im luftverdünnten Raum und Umkrystallisiren aus Wasser in langen, breiten Blättchen erhalten, welche bei 132° bis 133° unter Zersetzung schmolzen.

0,145 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,3256 g CO_2 und 0,0979 g H_2O.

	Berechnet für: $C_{15}H_{21}PN_2O_2$	Gefunden:
C	61,61 %	64,24 %
H	7,20 %	7,52 %.

In Wasser ist das Salz nicht leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. 100 Th. Wasser lösen bei 21° 2,02 g der Verbindung.

Mesitylphosphinigsaures Anilin.

$C_9H_{11}PO_2H_2 . C_6H_5NH_2$.

Analog dem vorbeschriebenen Salze wurde das Anilinsalz erhalten. Zu der in wenig Wasser be-

findlichen Säure wurde frisch destillirtes Anilin hinzugegeben, bis nur ein kleiner Theil der Säure ungelöst blieb. Von dieser abfiltrirt und im luftverdünnten Raume verdunstet, schied sich die Verbindung in langen, gelblich gefärbten Nadeln aus.

0,1935 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,4586 g CO_2 und 0,1304 g H_2O.

Berechnet für: $C_{15}H_{20}PNO_2$	Gefunden:
C 64,95 %	64,64 %
H 7,23 %	7,50 %.

In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Mesitylphosphinigsaures Barium.

$(C_9H_{11}PO_2H)_2Ba + 6H_2O$.

Das Salz wurde dargestellt, indem die mesitylphosphinige Säure in überschüssigem Aetzbaryt gelöst und der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure ausgefällt und abfiltrirt wurde. Nach dem Einengen der Lösung auf dem Wasserbade und weiter im luftverdünnten Raum schied sich das Salz in centimeterlangen, wasserhellen Nadeln aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier zerdrückt und schnell getrocknet.

1,6678 g des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen bei 130° bis 140° 0,3005 g H_2O.

Berechnet für: $(C_9H_{11}PO_2H)_2Ba + 6H_2O$	Gefunden:
H_2O 17,67 %	18,01 %.

0,2420 g des getrockneten Salzes gaben 0,113 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $(C_9H_{11}PO_2H)_2Ba$	Gefunden:
Ba 27,26 %	27,46 %.

Da das Salz ausserordentlich schnell verwittert, war eine Krystallwasserbestimmung nicht leicht auszuführen und haben erst viele Analysen zum obigem Resultat geführt. Ein aus der Mutterlauge herausgenommener und zwischen Fliesspapier sorgfältig abgepresster Krystall verlor, auf ein Uhrglas gelegt, schon nach 10 Minuten seinen Glanz. Nach 20 Minuten war er bereits zu einem weissen, amorphen Pulver vollständig zerfallen.

Das Salz ist nicht sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether und Petroläther.

Mesitylphosphinigsaures Calcium.

$(C_9H_{11}PO_2H)_2Ca.$

Reine Kalkmilch wurde nach und nach mit fester phosphiniger Säure unter Erwärmen und Umrühren versetzt, wobei sich kleine Nadeln des Calciumsalzes ausschieden, die bei stärkerem Erwärmen in Lösung gingen. Nach dem Ausfällen des überschüssigen Calciumhydrates als kohlensauren Kalk, Einengen auf dem Wasserbade und im luftverdünnten Raum schied sich das Salz in kleinen, wasserhellen Nadeln ab.

0,1411 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,0482 g $CaSO_4$.

Berechnet für: $(C_9H_{11}PO_2H)_2Ca$	Gefunden:
Ca 9,85 %	10,04 %.

Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser; in Wasser ist es schwerer löslich, als das Bariumsalz, in Alkohol schwer, in Aether und Petroläther unlöslich.

Mesitylphosphinigsaures Kupfer.

$(C_9H_{11}PO_2H)_2Cu$.

Beim Versetzen der neutralen ziemlich konzentrirten Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfat entstand ein hellblauer, flockig krystallinischer Niederschlag. Abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und auf poröser Thonplatte getrocknet, gaben 0,155 g der bei 70° kurze Zeit getrockneten Substanz 0,0284 g CuO.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_{11}PO_2H)_2Cu$	
Cu 14,74 %	14,63 %.

Im Unterschied von dem ihm so nahe stehenden pseudocumylphosphinigsauren Kupfer, welches sich an der Luft sofort zu saurem phosphinsauren Kupfer $(C_9H_{11}PO_3H)_2Cu$ oxydirt, ist das mesitylphosphinigsaure Kupfer luftbeständig.

In Wasser ist es mässig löslich, unlöslich in Aether und Petroläther.

Mesitylphosphinigsaures Silber.

$C_9H_{11}POHOAg$.

Es entsteht beim Versetzen einer Lösung der Säure in Wasser als weisser, flockiger Niederschlag, ist jedoch wegen der reduzirenden Einwirkung der phosphinigen Säure nicht beständig und bräunt sich daher bald unter Ausscheidung von Silber. In Ammoniak und Salpetersäure ist es leicht löslich.

Mesitylphosphinsäure.

$(C_6H_2(CH_3)_3PO(OH)_2$.

Die Mesitylphosphinsäure bildet sich sowohl direkt aus dem Tetrachlorid als auch aus dem Oxychlorid durch Behandeln mit Wasser:

$$C_9H_{11}PCl_4 + 3H_2O = C_9H_{11}PO(OH)_2 + 4HCl \text{ und}$$
$$C_9H_{11}POCl_2 + 2H_2O = C_9H_{11}PO(OH)_2 + 2HCl.$$

Nach der ersten Reaktion entsteht als Zwichenprodukt zuerst gleichfalls das Oxychlorid, welches sich nach der zweiten Gleichung dann weiter zu Phosphinsäure umsetzt. Da jedoch hierbei leicht Spaltungsprodukte auftreten, indem dem Tetrachlorid anhaftendes Chlor gechlortes Mesitylen bilden kann, so wurde die Säure ausschliesslich aus dem Oxychlorid dargestellt und zwar sowohl aus dem reinen, wie auch aus dem Gemenge desselben mit Thionylchlorid. Letzteres zersetzt sich mit Wasser glatt zu Salzsäure und schwefliger Säure, welche beide beim Kochen der Lösung, die von dem ausgeschiedenen Säurekuchen abgegossen war, entweichen. Letzterer Methode wurde der Vorzug gegeben, da die Destillation des Gemenges von Thionylchlorid und Oxychlorid mit zu grossen Verlusten an Oxychlorid verbunden war.

Beim Uebergiessen des Oxychlorids mit Wasser und Erhitzen auf kochendem Wasserbade geht ein Theil als Phosphinsäure in Lösung, welche beim Erkalten auskrystallisirt und nach abermaligem Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten wird. Nebenbei scheint aber auch noch ein anderer Prozess zu verlaufen. Es bildete sich nämlich ein weisser, scheinbar amorpher, aus kompakten Klumpen bestehender Körper, welcher auch bei stundenlangem Erhitzen mit Wasser auf kochendem Wasserbade

nicht in Lösung ging. Er besteht wahrscheinlich aus dem später zu beschreibenden Phosphinomesitylen, dem Anhydrit der Phosphinsäure und wird an jener Stelle Erwähnung finden.

0,2108 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,4162 g CO_2 und 0,1198 g H_2O.

	Berechnet für: $C_9H_{11}PO(OH)_2$	Gefunden:
C	53,98 %	53,85 %
H	6,51 %	6,33 %.

Die Mesitylphosphinsäure bildet bei langsamem Auskrystallisiren lange, farblose Nadeln, die jedoch nicht den Glanz der phosphinigen Säure besitzen. Sie ist sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich. 1 g löst sich in ca. 120 g Wasser von der Temperatur 97°. Sehr schwer löslich ist sie ferner in Petroläther, schwer in kaltem Aether und Chloroform, leicht in den kochenden beiden letzten Lösungsmitteln, leicht löslich in Essigäther und Alkohol, fast unlöslich in Benzol.

Bei 167° beginnt die Säure zu schmelzen, doch tritt bei dieser Temperatur schon eine Zersetzung ein, was daran zu erkennen ist, dass der noch nicht geschmolzene Theil scheinbar selbst noch bei 161° schmilzt. Es rührt dies jedoch daher, dass abgespaltetes Mesitylen den Rest des Ungeschmolzenen löst.

Die Säure ist bei hoher Temperatur leicht zersetzlich und zerfällt glatt in Mesitylen und Metaphosphorsäure, gemäss der Gleichung:

$$C_9H_{11}PO(OH)_2 = C_9H_{12} + HPO_3.$$

Eine Probe wurde längere Zeit in einem Reagenzglase bei 130° erhitzt. Nach einiger Zeit trat Zusammensintern ein und Gelbfärbung, sowie der charakteristische Geruch nach Mesitylen. Bei stärkerem Erhitzen gingen dicke Dämpfe von Mesi-

tylen über, welche sich an den kälteren Theilen des Glases zu Tropfen verdichteten. Es hinterblieb fast farblose glasige Metaphosphorsäure. Mit Wasser übergossen und erwärmt, löste sie sich zu Phosphorsäure auf, welche mit Ammoniummolybdat den bekannten gelben Niederschlag gab.

Die Mesitylphosphinsäure ist eine stark zweibasische Säure, welche mit Basen neutrale und saure Salze bildet.

Saures mesitylphosphinsaures Ammonium.

$C_9H_{11}POOHONH_4$.

Beim Uebergiessen der reinen Saure mit Ammoniak löst sich diese sofort auf.

Zur Darstellung des Salzes wurde so lange in Ammoniakflüssigkeit Saure eingetragen, bis diese ungelöst blieb. Abfiltrirt und im luftverdünnten Raume über Schwefelsaure verdunstet, schied die Lösung feine, durchsichtige Nädelchen des Salzes aus.

0.2106 g des Salzes gaben 0.2031 g $(NH_4)_2\ PtCl_6$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}PO_3HXNH_4$	
NH_3 7.85%	7.41%

Das neutrale Salz wurde nicht erhalten, da es sich leicht zersetzt. Bei der Bildung entsteht zunächst das neutrale Salz, aber schon beim Verdunsten der konzentrirten, anfangs geruchlosen Lösung an der Luft macht sich sehr bald der Geruch nach Ammoniak bemerkbar, und es hinterbleibt schliesslich das saure Salz. Auch dieses zersetzt sich theilweise beim Erhitzen, obwohl es sein Aussehen behält, wie aus zwei Analysen hervorging.

Das Salz wurde bei 105° getrocknet und lieferten
I. 0,175 g Substanz 1,42 g $(NH_4)_2PtCl_6$.
II. 0,1967 g Substanz 0,1612 g $(NH_4)_2PtCl_6$.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_{11}PO_3HNH_4$	I	II
NH_3 7,85%	6,24%	6,29%.

Die Verbindung ist äusserst leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Aether.

Saures mesitylphosphinsaures Kupfer.

$(C_9H_{11}PO_3H)_2Cu + H_2O$.

Fügt man zu der ziemlich konzentrirten Lösung des Ammoniumsalzes die berechnete Menge Kupfersulfat, dampft auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation ein und verdunstet weiter im luftverdünnten Raume, so scheiden sich kleine Krystalle eines Kupfersalzes aus, welches nach der Analyse saures mesitylphosphinsaures Kupfer ist. Es krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser.

0,1171 g des im Exsikkator getrockneten Salzes ergaben nach zweistündigem Erhitzen im Trockenschrank bei 115° einen Gewichtsverlust von 0,0041 g.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_{11}PO_3H)_2Cu + H_2O$	
H_2O 3,75%	3,50%.

Die Analyse derselben getrockneten Menge gab 0,0191 g CuO.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_{11}PO_3H)_2Cu$	
Cu 13,21%	13,02%.

Das Salz besitzt eine blaugrüne Farbe, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Neben dem sauren Salz scheint sich auch noch ein neutrales Salz zu bilden. Es fiel nämlich in

ganz geringer Menge beim Versetzen der Ammoniumsalzlösung mit Kupfersulfat eine in Wasser kaum lösliche Verbindung von grasgrüner Farbe aus. Leider war die Menge zu gering, als dass sie einer Untersuchung hätte unterzogen werden können.

Saures und neutrales mesitylphosphinsaures Baryum.

$(C_9H_{11}PO_3H)_2Ba + 3H_2O$
$C_9H_{11}PO_3Ba + 3H_2O$.

Beide Salze konnten nicht in absoluter Reinheit erhalten werden, da bei den verschiedenen Bildungsweisen beide in mehr oder weniger grosser Quantität neben einander entstanden und ihre Trennung nicht gelang.

Beim Kochen einer Lösung der Phosphinsäure mit Baryumkarbonat, Abfiltriren vom Ungelösten, Einengen auf dem Wasserbade und Verdunsten im luftverdünnten Raume schieden sich mikroskopisch kleine, weisse Nadeln aus, die zum grössten Theil aus der sauren Verbindung bestanden.

I. 0,8226 g ergaben beim Erhitzen auf 120° einen Gewichtsverlust von 0,0722 g H_2O.

II. 0,2761 g auf analoge Art dargestellter und bei 110° getrockneter Substanz 0,0235 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_9H_{11}PO_3H)_2Ba + 3H_2O$	I	II
H_2O 9,16%	8,78%	8,51%.

I. 0,198 g getrockneter Substanz gaben 0,0918 g $BaSO_4$
II. 0,1047 g derselben gaben 0,0481 g „
III. 0,1732 g einer neuen Probe gaben 0,0776 g „

Berechnet für:	Gefunden:		
$(C_9H_{11}PO_3H)_2Ba$	I	II	III
Ba 25,63%	27,28%	27,02%	26,35%.

Es waren dem sauren Salz also geringe Mengen des neutralen beigemengt.

Noch verunreinigter, und zwar durch das saure Salz, wurde das neutrale erhalten. Es entsteht, wenn man eine Lösung der Phosphinsäure mit Baryumhydroxyd zusammen kocht, den Ueberschuss des Baryums durch Kohlensäure ausfällt, abfiltrirt, auf dem Wasserbade einengt und im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure konzentrirt. Es scheiden sich sodann kleine Nädelchen aus, die 3 Moleküle Krystallwasser enthalten.

I. 0,7923 g der Verbindung gaben beim Erhitzen auf 120° nach 2 Stunden einen Gewichtsverlust von 0,1094 g H_2O.

II. 0,4321 g einer neuen Probe 0,594 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_{11}PO_3Ba + 3H_2O$	I	II
H_2O 13,87 %	13,81 %	13,75 %.

I. 0,2185 g gaben 0,1334 g $BaSO_4$

II. 0,3727 g „ 0,2161 g „

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_{11}PO_3$ Ba	I	II
Ba 40,92 %	35,91 %	34,10 %.

Die Salze sind schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Neutrales mesitylphosphinsaures Silber.

$C_9H_{11}PO(OAg)_2$.

Eine abgewogene Menge der trockenen Phosphinsäure wurde in wässeriger Lösung mit der Lösung der äquivalenten Menge Silbernitrat versetzt und tropfenweise bis zur genauen Neutralisation Am-

monik hinzugefügt. Es fiel ein voluminöser Niederschlag, der bald, besonders beim Reiben mit einem Glasstabe, in die krystallinische Modification überging. Nach dem Absaugen des Niederschlages und Auswaschen mit wenig Wasser hinterblieb das Salz als schwach gelblich gefärbte, aus kleinen Blättchen bestehende Krystallmasse.

0,1374 g der bei 50° getrockneten Substanz gaben 0,0934 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}PO_3Ag_2$	
Ag 52,15 %	52,01 %

Im Tageslicht ist die Verbindung, besonders in feuchtem Zustande, stark lichtempfindlich. In Wasser ist sie schwer löslich, unlöslich in Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Saures mesitylphosphinsaures Nickel.

$$(C_9H_{11}PO_3H)_2Ni + 8H_2O.$$

Zu frisch gefälltem, in wenig Wasser suspendirtem Nickelhydroxyd wurde die Säure hinzugegeben, wobei sich ersteres zum grössten Theil sofort löste, indem eine hellgrüne Flüssigkeit entstand. Diese wurde vom Ungelösten abfiltrirt und im luftverdünnten Raume verdunstet, wobei sich schöne, grosse, durchsichtige Krystalle von blassgrüner Farbe ausschieden. Beim Trocknen an der Luft verlieren sie genau die Hälfte ihres Krystallwassers und färben sich braun, welche Farbe beim Befeuchten mit wenig Wasser schnell wieder in Grün umschlägt, indem wieder vier Moleküle Wasser auf-

genommmen werden. Beim Erhitzen auf 100° bis 105° verlieren sie den Rest des Krystallwassers.

0,2909 g der Verbindung verloren 0,0693 g H_2O und gaben 0,0359 g NiO.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_{11}PO_3H)_2Ni + 8H_2O$	
Ni 9,78%	9,70%
H_2O 23,97%	23,82%.

Phosphinomesitylen.

$$C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)_3\\PO_2\end{matrix}$$

Phosphinsäure und Oxychlorphosphin wirken in der Weise aufeinander ein, dass sich unter Austritt von Salzsäure das Anhydrit der Phosphinsäure bildet. Von der Phosphenyl- und Pseudocumylphosphinsäure wurde das Anhydrit bereits erhalten, und so liess sich die analoge Bildung nach der Gleichung:

$$C_9H_{11}PO(OH)_2 + C_9H_{11}POCl_2 + 2C_9H_{11}PO_2 + 2HCl$$

auch bei der Mesitylphosphinsäure voraussetzen, was der Versuch bestätigte.

Zur Darstellung der Verbindung wurden 2 g fein gepulverter und getrockneter Phosphinsäure in einem kleinen Rundkolben mit ca. 20 g trockenen Benzols übergossen und 2,4 g des festen Oxychlorids (0,03 g mehr als die theoretische Menge beträgt) hinzugegeben. Am Rückflusskühler erhitzt, trat schon bei ca. 40° eine lebhafte Salzsäureentwickelung ein, und die in Benzol schwer lösliche Säure ging in Lösung. Um Salzsäuregas zu entfernen, wurde noch einige Zeit unter Einführung eines trockenen Luftstromes zum Sieden erhitzt, sodann das Benzol

auf dem Wasserbade abdestillirt, worauf eine harzige schwach gelblich gefärbte, klare Masse zurückblieb, welche jedoch noch Benzol zu enthalten schien. Um dieses nun völlig zugleich mit Salzsäuredämpfen abzutreiben, wurde unter gleichzeitigem häufigen Evakuiren des Kolbens im Chlorcalciumwasserbade auf 120° längere Zeit erhitzt, wobei stets nur getrocknete Luft in den Kolben gelassen wurde. Die anfangs harzige Masse wurde hierbei bald trübe und zerfiel schliesslich zu einem weissen Pulver, welches zum Theil fest an den Wänden des Gefässes haftete.

Um überschüssiges Oxychlorid zu entfernen, wurde hierauf häufig mit Benzol ausgeschüttelt, bis keine Chlorreaktion mit Silbernitrat mehr eintrat.

Einmal aus Benzol ausgeschieden, ist die Verbindung nur schwer löslich, selbst in dem kochenden Lösungsmittel.

Etwas leichter löst sie sich in kochendem Chloroform; aus beiden scheidet sie sich als weisses Pulver beim Verdunsten der Lösungsmittel aus. In den anderen gewöhnlich angewandten Lösungsmitteln ist sie unlöslich.

I. 0,235 g der Verbindung gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,499 g CO_2 und 0,1399 g H_2O.

II. 0,3337 g Substanz 0,7226 g CO_2 und 0,1874 g H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_9H_{11}PO_2$	I	II
C	59,32 %	57,91 %	59,06 %
H	6,06 %	6,63 %	6,25 %.

Ein Ueberschuss des Oxychlorids ist anzuwenden, damit alle Phosphinsäure verbraucht wird. Es fällt dadurch eine Filtration fort, und lassen sich alle Operationen so leiten, dass das Anhydrit über-

haupt nicht, oder doch nur ganz kurze Zeit, mit Wasserdämpfe enthaltender Luft in Berührung kommt.

Das Phosphinomesitylen bildet eine aus winzigen Krystallen zusammengesetzte, weisse, harte Masse. Bei 325facher Vergrösserung unter dem Mikroskop waren die Krystalle gerade noch erkennbar. Es schmilzt unter Braunfärbung und Zersetzung bei 215° bis 216°.

Von Interesse ist das Verhalten des Anhydrits gegen Wasserdämpfe.

0,6299 g Substanz nahmen an Gewicht zu nach

2 Stunden Stehen an feuchter Luft
0,0062 g = 9,59 % d. theor. Menge
4 „ „ an feuchter Luft
0,0082 g = 13,16 % „
8 „ „ an feuchter Luft
0,0102 g = 16,00 % „
12 „ neben H_2O unter Glocke
0,0387 g = 62,12 % „
24 „ „ H_2O unter Glocke
0,0387 g = 62,12 % „
72 „ „ H_2O unter Glocke
0,0387 g = 62,12 % „

Schon während des Abwiegens auf einem Uhrglas nahm das Gewicht zu. Je mehr sich also die Wasseraufnahme 62,12 % näherte, verlangsamte sie sich, bis sie konstant bei 62,12 % stehen blieb. Selbst bei dreimaligem Uebergiessen mit Wasser, Umrühren und Eindampfen auf kochendem Wasserbade änderte sich das Gewicht nicht mehr. Erst nachdem die Substanz mit Alkohol, dem etwas Wasser beigemengt war, übergossen wurde, löste sie sich beim Erhitzen völlig zu einer klaren Flüssigkeit. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Wassers war die theoretische Gewichtszunahme

erreicht, und zeigte die nunmehr gebildete Phosphinsäure den richtigen Schmelzpunkt.

0,6299 g der Verbindung nahmen an Gewicht zu 0,0623 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}PO_2$	
H_2O 9,78 %	9,89 %.

Wie bereits erwähnt wurde, bildete sich bei der Darstellung der Phosphinsäure neben dieser noch ein weisser, unlöslicher Körper. Dieser ist höchst wahrscheinlich identisch mit dem eben beschriebenen Anhydrit, welches 62,12 % Wasser aufgenommen hat. Er bildet sich dann aus dem Oxychlorid nach der Gleichung:

$$C_9H_{11}POCl_2 + H_2O = C_9H_{11}PO_2 + 2HCl$$

und nimmt noch etwas Wasser auf.

Auch dieser Köper geht, wie beschrieben, beim Behandeln mit Alkohol und Wasser in die Phosphinsäure über.

Mesitylphosphinphenylhydrazon.

$$C_9H_{11}P{=}N{-}NHC_6H_5.$$

Bringt man Mesitylchlorphosphin mit Phenylhydrazin zusammen, so verläuft eine durch folgende Gleichung ausgedrückte Reaktion:

$$C_9H_{11}PCl_2 + 3H_2N{-}NHC_6H_5 = 2C_6H_5N_2H_5HCl + C_9H_{11}P{=}N\text{-}NHC_6H_5.$$

Zwei an den Stickstoff gebundene Atome Wasserstoff vereinigen sich mit den zwei Chlor-Atomen des Chlorürs zu Salzsäure und die zwei frei gewordenen Valenzen des Stickstoffs mit denen des

Phosphors. Die Salzsäure bildet dann mit zwei weiteren Molekülen des Phenylhydrazins salzsaures Phenylhydrazin.[1])

Zur Darstellung der Verbindung wurden 6,844 g Mesitylchlorphosphin in Aether gelöst und nach und nach mit 10,1 g gleichfalls in Aether gelösten ammoniakfreien Phenylhydrazins (0,05 g mehr als die theoretische Menge beträgt) unter gleichzeitigem Abkühlen durch Eis versetzt. Es fiel sofort ein Niederschlag von in Aether unlöslichem salzsauren Phenylhydrazin, welcher sich bald auf dem Boden des Gefässes absetzte.

Nach einigen Stunden ruhigen Stehens wurde die überstehende Flüssigkeit vorsichtig auf ein Filter abgegossen, der Rückstand wieder mit Aether übergossen und diese Operation wiederholt, bis anzunehmen war, dass alles Hydrazon ausgezogen war. Das salzsaure Hydrazin wurde dann abgesaugt und noch einmal auf dem Filter mit Aether ausgewaschen.

Das Filtrat schied nach dem Verdunsten des Aethers im Exsikkator eine harzige, schwach gelb gefärbte, zähe, klare Masse aus. Sie wurde mit wenig Aether übergossen und mit einem Glasstab andauernd gerieben, wobei sich bald ein weisses Pulver ausschied. Von dem wenigen nicht fest Gewordenen auf dem Saugfilter getrennt und mit Aether gewaschen, hinterblieb die Verbindung als ein weisses Pulver. Das Filtrat lieferte, auf gleiche Weise behandelt, noch ca. ein Viertel der erstgewonnenen Menge.

Eine Probe des gebildeten Körpers wurde nun auf einen Gehalt an Chlor geprüft, wobei wider Erwarten ein ziemlich starker Niederschlag von Chlorsilber erhalten wurde. Um daher etwa vor-

[1]) Michaelis u. Oster, An. d. Chem. 270. 129.

handenes Chlorphosphin oder salzsaures Phenylhydrazin vom Hydrazon zu trennen, wurde die Masse in einem geräumigen Rundkolben mit sehr viel Aether mehrere Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Das Hydrazon ging langsam in Lösung, doch blieb diese milchig getrübt. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und die klare Lösung verdunstet, wobei sich das Hydrazon in kleinen Nädelchen ausschied, welche abfiltrirt und mit wenig Aether gewaschen, das reine Produkt darstellten.

Mit chromsaurem Blei verbrannt, wurde der Wasserstoffgehalt richtig, der Kohlenstoffgehalt jedoch 4,76 % zu niedrig gefunden. Erst beim Verbrennen mit einem innigen Gemenge von chromsaurem Blei und Kali ergaben sich die der Formel $C_9H_{11}PN_2H_6C_6$ entsprechenden Zahlen.

0.1506 g der Verbindung gaben 0,3861 g CO_2 und 0,0929 g H_2O.

	Berechnet für: $C_9H_{11}PN_2H_6C_6$	Gefunden:
C	70,27 %	69,92 %
H	6,65 %	6,87 %.

Das Mesitylphosphinphenylhydrazon bildet atlasglänzende, kleine, weisse Nädelchen mit einem Stich ins Gelbliche. Es schmilzt bei 135° unter Zersetzung, 3° höher als das phosphinsaure Phenylhydrazin.

In Alkohol, warmem Benzol, Chloroform und Essigäther ist es ziemlich leicht löslich. Aus Aether einmal ausgeschieden, ist es sehr schwer löslich in diesem, weshalb es leicht rein durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel zu erhalten war. Zur Lösung eines Grammes war ca. ein Liter Aether erforderlich.

Aus dem Niederschlag von salzsaurem Phenylhydrazin wurden weitere Mengen des Hydrazons gewonnen, indem beim Behandeln mit Wasser ersteres leicht in Lösung ging, eine weisse flockige Masse zurücklassend, die auf gleiche Weise wie oben behandelt, noch eine kleine Ausbeute des reinen Hydrazons lieferte.

In kaltem Wasser löst sich das Hydrazon nur sehr langsam, schnell jedoch in heissem, indem es unter Aufnahme zweier Moleküle Wasser in das mesitylphosphinigsaure Hydrazin übergeht, welches beim Verdunsten der Lösung im luftverdünnten Raume in den schönen Blättchen, welche für das Hydrazinsalz charakteristisch sind, und welche den richtigen Schmelzpunkt von 132° bis 133° zeigten, auskrystallisirt.

Mit Alkalien in wässeriger Lösung erhitzt, bildet sich aus der Verbindung das entsprechende phosphinsaure Salz und freies Phenylhydrazin.

$$C_9H_{11}P=N-NHC_6H_5+KOH+H_2O=C_9H_{11}POHOK + H_2N-NHC_6H_5.$$

Mit starken Säuren zusammengebracht, krystallisirt reine phosphinige Säure in langen Nadeln aus.

$$C_9H_{11}P=N-NHC_6H_5+HCl+2H_2O=C_9H_{11}POHOH + HCl\cdot H_2N-NHC_6H_5.$$

Mesitylphosphin.

$$C_9H_{11}PH_2.$$

Die mesitylphosphinige Säure zersetzt sich beim Erhitzen in Mesitylphosphinsäure und Mesitylphosphin:

$$3C_9H_{11}PO_2H_2=2C_9H_{11}PO(OH)_2+C_9H_{11}PH_2.$$

Es musste die Verbindung sich also durch trockene Destillation der phosphinigen Säure darstellen lassen. Da sich aber andererseits die Phosphinsäure sehr leicht in Mesitylen und Metaphosphorsäure spaltet und das Phosphin voraussichtlich bei einer viel höheren Temperatur sieden würde, als wo die Dissoziation der Säure beginnt, so musste das Phosphin stark mit Mesitylen verunreinigt werden. Dieses trat in der That ein. Um der Bildung von Spaltungsprodukten nach Möglichkeit vorzubeugen, wurde in allen Fällen bei 25 mm Quecksilberdruck destillirt.

Zur Darstellung der Verbindung wurden 22 g der reinen, absolut trockenen mesitylphosphinigen Säure in einem möglichst kleinen Kölbchen im Kohlensäurestrom erhitzt. Die Säure schmolz zunächst, sodann trat bei weiterem Erhitzen eine lebhafte Dampfentwickelung ein, welche sich nun, ohne Unterstützung durch äussere Wärmezufuhr, allein fortsetzte. Erst gegen Ende der Reaktion wurde wieder vorsichtig und schwach erhitzt.

Das Destillat wurde von 70° bis 150° aufgefangen. Es ging eine reichliche Menge über, leider aber, wie sich herausstellte, ungefähr aus gleichen Theilen Mesitylen und Phosphin bestehend.

Das Destillat wurde nun der fraktionirten Destillation unterworfen und in vier Fraktionen aufgefangen:

I.	II.	III.	IV.
bis 70°;	70° bis 110°;	110° bis 120°	120° bis 135°.

Die ersten beiden Fraktionen wurden zunächst nicht weiter behandelt, da sie voraussichtlich das meiste Mesitylen enthielten. Bei 118° blieb das Thermometer eine kurze Zeit konstant, doch enthielt diese Fraktion weniger Phosphin, als vermuthet wurde.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2973 g der III. Fraktion gaben 0,8752 g CO_2 und 0,2605 g H_2O beim Verbrennen mit chromsaurem Blei.

II. 0,2963 g der IV. Fraktion gaben 0,8005 g CO_2 und 0,2234 g H_2O,

	Berechnet für: $C_9H_{11}PH_2$	Gefunden: I	II
C	71,02%	80,29%	73,68%
H	8,57%	9,76%	8,40%.

Berechnet für:
Mesitylen C_9H_{12}
C 89,88%
H 10,22%.

Aus den Analysen-Resultaten geht hervor, dass die niederen Fraktionen das meiste Mesitylen enthielten, entsprechend dem niedrigeren Siedepunkt des Mesitylens. Ausserdem war bei der Fraktion bis 70° nur der Geruch nach Mesitylen, bei der Fraktion 70° bis 110° der Geruch nach Mesitylen und Phosphin, bei den zwei höchsten Fraktionen nur der Geruch nach Phosphin bemerkbar.

Da nun die vorliegende geringe Menge des Materials bei einer erneuten Destillation eine zu minimale Ausbeute vorhersehen liess, obwohl sich vielleicht eine Trennung des hochsiedenden Phosphins vom Mesitylen durch Destillation ganz gut hätte herbeiführen lassen, andererseits aber auch bei der überaus grossen Kostspieligkeit des Materials eine zweite Darstellung des Phosphins in grösserer Menge nicht gut angängig war, so hätte auf eine weitere Reinigung verzichtet werden müssen, wenn nicht ein günstiger Umstand zu Hülfe gekommen wäre. Es begann nämlich nach einigen Tagen in den drei höchsten Fraktionen, der letzten zuerst,

eine Krystallisation, welche anfangs auf die Bildung phosphiniger Säure geschoben wurde. Da sie aber weiter fortschritt, obwohl die Kolben gut verschlossen waren, so mussten die Krystalle aus reinem Phosphin bestehen. Fraktion IV erstarrte fast durchweg, III enthielt schon eine beträchtliche Menge Flüssigkeit, sehr viel Fraktion II. In ein Kältegemisch gestellt, krystallisirte alles Phosphin aus.

Die Kolben wurden nun verschlosen umgekehrt, so dass der Haupttheil des Mesitylens sich im Kolbenhals ansammeln musste, worauf am nächsten Tage die Flüssigkeit abgelassen wurde.

Eine Analyse des zurückgebliebenen, auf diese Art gereinigten Phosphins lieferte bedeutend günstigere Zahlen.

0,1953 g Substanz gaben 0,5142 g CO_2 und 0,1574 g H_2O beim Verbrennen mit chromsaurem Blei.

	Berechnet für: $C_9H_{11}PH_2$	Gefunden:
C	71,02 %	71,81 %
H	8,57 %	8,97 %.

Das Mesitylphosphin ist ein widerlich riechender Körper. Es krystallisirt in dicken, hellen Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 40°, Es siedet unzersetzt zwischen 120° und 130° bei 25 mm Druck. An der Luft oxydirt sich das Phosphin mit grosser Energie unter bedeutender Wärmeentwickelung zu phosphiniger Säure. Eine sehr kleine Probe auf einem Glashäutchen auf die äussere Handfläche gelegt, erhitzte sich schnell so stark, dass sie von der Hand entfernt werden musste.

Salzsaures Mesitylphosphin-Platinchlorid.

$(C_9H_{11}PH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Aus dem Rest des von Kohlenwasserstoff möglichst befreiten Phosphins liess sich leicht die

Doppelverbindung mit Plantinchlorid darstellen. Festes Platinchlorid wurde in wenig rauchender Salzsäure gelöst und mit dem nicht ganz reinen Phosphin vermischt. Es schied sich bald ein voluminöser, schön orangegelber Niederschlag aus, welcher sich schmierig an die Wände der Gefässe absetzte. Die Mutterlauge wurde abgegossen und der Niederschlag in kaltem Alkohol gelöst. Beim Versetzen dieser Lösung mit konzentrirter Salzsäure fiel ein gelblich weisser Niederschlag aus, welcher, abfiltrirt und auf porösem Thon getrocknet, das reine Platinsalz bildete.

0,2051 g Substanz gaben 0,0568 g Pt beim Schmelzen mit Soda und Salpeter.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_{11}PH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt 27,51 %	27,69 %.

Die ursprüngliche salzsäurehaltige Mutterlauge lieferte beim Verdunsten im luftverdünnten Raume über Kalk und Schwefelsäure noch eine geringe Menge der Verbindung in schön orangefarbenen, kleinen Krystallen.

Diäthylmesitylphosphin.

$$C_9H_{11}P(C_2H_5)_2.$$

Zinkäthyl wirkt unter Bildung von Chlorzink und obiger Verbindung auf Mesitylchlorphosphin nach folgender Gleichung ein:

$$C_9H_{11}PCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_9H_{11}P(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

Zur Ausführung der Reaktion wurden 9,4351 g Zinkäthyl in trockenem Aether in einem geräumigen mit Kohlensäure gefüllten Rundkolben gelöst und unter weiterem Zuleiten von Kohlensäure die ätheri-

sche Lösung von 16,642 g Chlorphosphin nach und nach hinzugeben (0,3 g Chlorphosphin weniger als die theoretiche Menge beträgt). Da schwache Erwärmung eintrat, wurde durch kaltes Wasser gekühlt.

Der Aether wurde darauf abdestillirt, und es hinterblieb eine schwach gelblich gefärbte, klare, zähe Masse. Sie wurde unter Einleiten von trockenem Wasserstoff zunächst mit wenig Wasser, dann mit Natronlauge übergossen. Es schied sich Zinkhydroxyd aus, welches sich im Ueberschuss des Reagenz wieder löste. Nach Verlauf einiger Stunden war die ganze zähe Masse gelöst und das abgeschiedene Phosphin wurde nun mit Aether aufgenommen und diese Lösung achtundvierzig Stunden mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet, sodann der Aether abdestillirt und der Rückstand fraktionirt.

0,2216 g der Verbindung gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,8805 g CO_2 und 0,3005 g H_2O.

	Berechnet für: $C_9H_{11}P(C_2H_5)_2$	Gefunden:
C	74,97 %	74,67 %
H	10,12 %	10,40 %.

Das Diäthylphosphin ist eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit von widerwärtigerem Geruch, als das Mesitylphosphin. Es siedet unzersetzt gegen 270°, doch war ein völlig konstanter Siedepunkt nicht zu erreichen. In konzentrirter Salzsäure löst es sich unter schwacher Erwärmung. An der Luft oxydirt es sich nicht und ist daher der Geruch ein lange anhaltender.

Salzsaures Diäthylmesitylphosphin Platinchlorid.

$[C_9H_{11}P(C_2H_5)_2HCl]_2PtCl_4$.

Beim Versetzen der salzauren Lösung des Diäthylphosphins mit Platinchloridlösung schied sich ein brauner flockiger Niederschlag aus, der sich bald schmierig an die Wände des Gefässes absetzte und aus dem nur schwer eine geringe Menge der Verbindung gewonnen werden konnte. Wurde hingegen die Lösung von festem Platinchlorid in konzentrirter Salzsäure zum Diäthylphosphin hinzugegeben, so schied sich ein gelbes Pulver, von braunen Schmieren umschlossen, aus. Von der Mutterlauge getrennt und mit wenig Alkohol verrieben, lösten sich zuerst die Schmieren, und die pulverige, gelbe Verbindung konnte nun abgesaugt werden. Mit wenig Alkohol gewaschen, blieb sie rein auf dem Filter zurück und wurde auf porösem Thon getrocknet.

In schönen, orangefarbenen Krystallen wurde die Verbindung aus der Mutterlauge, sowohl der ursprünglichen salzsauren, als auch der alkoholischen, durch deren Verdunsten im luftverdünnten Raume über Natronkalk und Schwefelsäure erhalten.

0,1425 g der Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0342 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_9H_{11}P(C_2H_5)_2H.Cl]_2PtCl_4$	
Pt 23,79%	24,00%.

In Alkohol und konzentrirter Salzsäure ist das Salz löslich.

Mesityldiäthylmethylphosphoniumjodid

$C_9H_{11}P(C_2H_5)_2CH_3J$.

Da das Diäthylmesitylphosphin in unverdünntem Zustand sehr heftig unter starker Erwärmung mit

Jodmethyl reagirt, wurde zur Darstellung der Verbindung das Diäthylphosphin in Aether gelöst und nach und nach eine ätherische Lösung von Jodmethyl im Ueberschuss hinzugefügt. Nach einigen Minuten trübte sich die Flüssigkeit und fiel ein weisser flockiger Niederschlag, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehend, aus.

Nach 24 Stunden Stehen im verschlossenen Kölbchen wurde vom Niederschlag dekantirt, und dieser einige Mal mit Aether ausgewaschen. Abfiltrirt, in Wasser gelöst und im luftverdünnten Raume eingeengt, krystallisirte aus der Lösung die Verbindung in langen Nadeln aus. Sie wurde auf porösem Thon im Exsikkator getrocknet und schnell analysirt.

0,1053 g Substanz gaben 0,0702 g AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}P(C_2H_5)_2CH_3J$	
J 36,25%	36,02%.

Das Phosphoniumjodid bildet farblose, glänzende Nadeln. In trockenem Zustand zersetzt es sich bereits nach einer viertel Stunde etwas. Nach einigen Tagen nimmt es eine dunkelbraun violette Farbe an. Bei 108° beginnt es zusammenzusintern und schmilzt bis gegen 125° unter Zersetzung. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich, sehr schwer in Aether.

Trimethyläthylbenzol.

$C_6H_2(CH_3)_3C_2H_5$.

Der volle Beweis für die Bildung dieses Körpers ist nicht ganz erbracht, doch ist seine Bildung als Nebenprodukt bei der Darstellung des Mesityldiäthylphosphins sehr wahrscheinlich.

Es schieden sich nämlich bei dem Versuch, die unter 270° siedenden Fraktionen des Diäthyls in Salzsäure zu lösen, behufs Gewinnung des Platinsalzes, nach kurzer Zeit millimetergrosse Krystalle aus. Sie wurden abfiltrirt, mit konzentrirter Salzsäure gewaschen und über Natronkalk getrocknet, um anhängende Salzsäure zu entfernen.

0,1381 g der Verbindung gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,4512 g CO_2 und 0,1252 g H_2O.

	Berechnet für: $C_6H_2(CH_3)_3C_2H_5$	Gefunden:
C	89,18 %	89,11 %
H	10,81 %	10,09 %
	99,99 %	99,20 %.

Die Bildung dieses bisher noch nicht dargestellten Kohlenwasserstoffes lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_9H_{11}P(C_2H_5)_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_9H_{11}C_2H_5 + C_2H_5Zn—P(C_2H_5)_2,$$

indem überschüssiges Zinkäthyl auf bereits gebildetes Diäthylmesitylphosphin einwirkt.

Letztere Verbindung würde durch Wasser dann weiter zerlegt:

$$(C_2H_5)_2P \cdot ZnC_2H_5 + 2H \cdot OH =$$
$$(C_2H_5)_2PH + Zn\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C_2H_6.$$

indem als Zwischenprodukt $Zn\begin{matrix}OH\\C_2H_5\end{matrix}$ sich bildet, welches mit Wasser, wie oben, dann weiter reagirt.

Eine schwache Gasentwickelung wurde thatsächlich bei der Zersetzung des Gemisches von Diäthylmesitylphosphin und Chlorzink mit Wasser

und Kalilauge bemerkt, ferner waren 0,3 g Zinkäthyl im Ueberschuss vorhanden, woraus sich die Bildung der nur geringen Menge erklären würde, ausserdem konnte weder Chlor noch Phosphor nachgewiesen werden, ferner ergiebt die Summe der für den Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Prozentzahlen 99,2%, also annäherd 100, welche Zahl sich noch erhöhen würde, wenn für den Wasserstoff ein besserer Werth gefunden wäre, auch war der Schmelzpunkt der Verbindung ein sehr niedriger, er lag bei 61° bis 65°.

Zum Vergleich mit anderen ähnlichen Kohlenwasserstoffen sei der Schmelzpunkt und Siedepunkt einiger derselben angeführt:

Unsymmetrisches Tetrametylbenzol (1 : 3 : 4 : 5) flüssig, Siedepunkt 195° bis 197°.

Benachbartes Tetrametylbenzol (1 : 2 : 3 : 4) fest, Schmelzpunkt —4°, Siedepunkt 204°.

Symmetrisches Tetrametylbenzol (1 : 2 : 4 : 5) fest, Schmelzpunkt 79°—80°, Siedepunkt 189° bis 191°.

Es könnte obiger Kohlenwasserstoff also recht wohl vorgelegen haben, obwohl der Nachweis dafür wegen zu geringer Quantität nicht strikt geliefert werden konnte.

Oxydationsprodukte

der

Phosphinsäure.

β-Xylophosphinsäure.

$$C_6H_2(CH_3)_2\begin{matrix}COOH\\PO(OH)_2\end{matrix}.$$

Nachdem die Oxydation einer oder mehrerer Methylgruppen der Tolyl-, Xylyl- und Pseudocumylphosphinsäuren gelungen war, konnte vorausgesehen werden, dass sich auch die Mesitylphosphinsäure zu Karbonsäuren oxydiren lassen würde.

Die Oxydation geschah mit übermangansaurem Kali der Gleichung

$$C_9H_{11}PO(OH)_2 + 2KMnO_4 = 2KOH + 2MnO_2 + C_6H_2PO(OH)_2(CH_3)_2COOH + H_2O$$

entsprechend.

Zur Ausführung der Reaktion wurden 5 g reiner, trockener Phosphinsäure abgewogen, in einem grossen Rundkolben in wässeriger Lösung mit Kalilauge neutralisirt und noch ein kleiner Ueberschuss letzterer hinzugegeben. Die zu ungefähr einem Liter

verdünnte Lösung wurde auf 60° bis 70° auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich nach jedesmaliger Entfärbung die berechnete Menge in Wasser gelösten übermangansauren Kaliums (8 g) hinzugegeben, Bereits nach 8 Stunden war die Oxydation vollendet und die farblose Lösung wurde nun vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt und zur Trockne verdampft.

Es hinterblieb ein schwach gelb gefärbter Rückstand, welcher mit konzentirter Salzsäure verrieben wurde, um die Karbonsäure frei zu machen. Nachdem nun der grösste Theil der Salzsäure auf dem Wasserbade abgetrieben war, wurde dem Gemenge von Chlorkalium und freier Säure, letztere durch ein Gemisch von 2 Th. Aether durch mehrmaliges Ausschütteln entzogen, bis eine Probe Chlorkalium, auf Platinblech erhitzt, rein weiss blieb.

Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel hinterblieb die Säure als eine zähe schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche jedoch noch etwas Chlorkalium enthielt. Um dieses zu entfernen, wurde noch einmal mit Aether und Alkohol aufgenommen, nach deren Verdunsten die Säure frei von Chlorkalium hinterblieb.

Um einen durch die Einwirkung der konzentrirten Salzsäure auf den Alkohol gebildeten Ester zu zerstören, wurde die dicke Flüssigkeit häufig mit wenig Wasser übergossen und eingedampft, wodurch zu gleicher Zeit auch alle Salzsäure abgetrieben wurde.

Nach dieser Behandlung hinterblieb die Verbindung zum grössten Theil als dickflüssige Masse, nur wenig hatte sich als weisses Pulver ausgeschieden. Mit wenigen Tropfen Wasser versetzt und mit einem Glasstab andauernd gerieben, schied sich jedoch noch etwas mehr dieses Pulvers aus. Abfiltrirt,

mit wenig Wasser gewaschen und auf porösen Thon im Vakuum getrocknet, erwies es sich als die reine gewünschte Verbindung.

0,215 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und Kali 0,3671 g CO_2 und 0,0948 g H_2O.

	Berechnet für: $C_9H_{11}PO_5$	Gefunden:
C	46,94 %	46,57 %
H	4,79 %	4,91 %.

Die β-Xylophosphinsäure bildet ein weisses amorphes Pulver. Sie ist eine starke dreibasische Säure. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwer in Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich nicht fest, sondern ölig aus, da sie wahrscheinlich theilweise esterifizirt wird.

Bei 282° beginnt die Säure sich grau zu färben und schmilzt unter Braunfärbung bei 245°. Bei weiterem Erhitzen zerfällt sie leicht nach der Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_2COOH \cdot PO(OH)_2 = C_6H_3(CH_3)_2COOH + HPO_3$$

in Mesitylensäure und Metaphosphorsäure.

Zur Ausführung der Reaktion wurde eine kleine Menge (ca. 0,3 g) der reinen Säure in einem einseitig geschlossenen und im stumpfen Winkel umgebogenen Glasröhrchen der trockenen Destillation unterworfen. Es entwich zunächst ein sehr flüchtiger Kohlenwasserstoff, sodann setzten sich an dem kälteren Theil des Röhrchens innerhalb eines Centimeters grosse kompakte Krystalle an, während an der von der Flamme umspülten Stelle eine verkohlte Masse zurückblieb.

Die schwach gelblich gefärbten Krystalle liessen sich leicht aus dem zerschnittenen Röhrchen entfernen und wurden mit wenig Aether abgewaschen. Ein Theil ging in Lösung, während die grösseren wasserhell zurückblieben. Sie zeigten genau den Schmelzpunkt der Mesitylensäure von 166°.

Der verkohlte Rückstand enthielt die Metaphosphorsäure, welche nach Extraktion mit Wasser und Aufkochen leicht als Ammoniummolybdänphosphat nachgewiesen werden konnte.

Die Stellung des Phosphoratoms zu der Karboxylgruppe in der Xylophosphinsäure ist nicht ermittelt worden. Auch in der entsprechenden, vom Pseudocumol sich ableitenden Xylophosphinsäure ist die Stellung des Phosphoratoms unsicher und wäre daher erstere als β- letztere als α-Xylophosphinsäure zu bezeichnen,

Die bei der Darstellung der freien Säure erhaltene, nicht fest werdende dicke Masse bestand wahrscheinlich aus freier Säure und einem nicht zersetzten Säureester und musste sich also zur Darstellung des Silbersalzes verwenden lassen. Zu diesem Zweck wurde die wässerige Lösung mit Ammoniak genau neutralisirt und Silbernitrat tropfenweise hinzugefügt. Es fiel ein gelblicher Niederschlag, der abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Dunkeln auf Thonplatten im Vakuum getrocknet wurde. Es zeigte sich aber, dass er aus einem Gemenge von phosphorsaurem Silber und dem Silbersalz der Säure bestand.

Da sich die beiden Salze nicht trennen liessen, wurde versucht, die freie Säure daraus durch Zersetzen mit Salzsäure zu gewinnen. Vom Chlorsilber abfiltrirt, eingedampft, mit wenig Tropfen Wasser versetzt und mit einem Glasstab gerieben, schied sich auch wieder die Säure aus, doch konnten dar-

aus nur minimale Mengen der reinen Verbindung gewonnen werden, da beim Waschen des Niederschlages mit Wasser, um freie, anhaftende Phosphorsäure zu entfernen, die grösste Menge der Säure mit in Lösung ging. Die Anwesenheit der Phosphorsäure ist auf Bildung derselben bei der Oxydation der Phosphinsäure zurückzuführen.

β-Xylophosphinsaures Silber.

$$C_6H_2(CH_3)_2\begin{matrix}COOAg\\PO(OAg)_2\end{matrix}.$$

Die Verbindung wurde gewonnen, indem reine Säure durch Ammoniak neutralisirt und tropfenweise Silbernitrat hinzugefügt wurde. Der entstandene rein weisse Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und auf porösem Thon im Dunkeln getrocknet.

0,15 g Substanz gaben 0,1166 g AgCl.

Berechnet für: $C_9H_8PO_5Ag_3$	Gefunden:
Ag 58,78 %	58,51 %.

Das Salz ist etwas lichtempfindlich, namentlich in feuchtem Zustand, und leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Methylisophtalophosphinsäure.

$$C_6H_3CH_3\begin{matrix}(COOH)_2\\PO(OH)_2\end{matrix}.$$

Analog der Darstellung der β-Xylophosphinsäure wurde die Oxydation zweier Methylgruppen der Mesitylphosphinsäure versucht und die vorstehende Säure erhalten.

7,0476 g Phosphinsäure wurden in Wasser mit Kalilauge neutralisirt, ein kleiner Ueberschuss letzterer hinzugegeben, auf 60° bis 70° auf dem Wasserbade erhalten und allmählich nach jedesmaliger Entfärbung 22,3 g übermangansauren Kaliums (22,27 g beträgt die theoretische Menge) hinzugegeben. Nach sechszehn Stunden war die Reaktion beendet und die farblose Flüssigkeit wurde nun vom Mangansuperoxyd abfiltrirt und fast zur Trockne verdampft, worauf mit konzentrirter Salzsäure versetzt und, vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt, zur Trockne verdampft wurde. Dem restirenden Gemenge von Chlorkalium und freier Säure wurde letztere durch ein Gemisch von 1 Th. Aether und 2 Th. absoluten Alkohol entzogen, welche Operation nach dem Verdunsten der Lösungsmittel noch einmal wiederholt wurde, um sicher alles Chlorkalium zu entfernen. Eine Probe am Platindraht zeigte nun keine violette Flammenfärbung, durch Kobaltglas betrachtet, mehr.

Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel restirte eine hellgelbe, klare, dicke Flüssigkeit. Um etwa gebildete Säureester zu zerstören, wurde wiederholt mit wenig Wasser versetzt und eingedampft, wobei sich jedoch nichts Festes ausschied.

Da die Säure vermuthlich aus dem Silbersalz reiner zu erhalten war, wurde die zähe Masse mit Wasser aufgenommen, genau neutralisirt und mit salpetersaurem Silber so lange tropfenweise versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit Salzsäure zersetzt. Vom Chlorsilber abfiltrirt, wurde die Lösung eingedampft, worauf wieder die zähe, hellgelbe Masse restirte, die trotz tagelangem Stehen auf kochendem Wasserbade und nach achttägigem Stehen über Schwefelsäure und Kalk im luft-

verdünnten Raume nicht erstarrte. Nach mehrstündigem Erhitzen aber auf 120° im Trockenschrank wurde die Verbindung trübe und verwandelte sich unter Aufblähen, indem Salzsäure und Wasserdämpfe entwichen, in einen spröden schwach gelb gefärbten Körper. Er wurde gepulvert, noch einmal in Wasser gelöst und auf gleiche Weise behandelt, um alle Salzsäure zu entfernen.

Der entstandene Körper war chlor- und phosphorsäurefrei und der Formel der Methylisophtalophosphinsäure entsprechend zusammengesetzt.

0,4412 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,6671 g CO_2 und 0,1357 g H_2O.

	Berechnet für: $C_9H_9PO_7$	Gefunden:
C	41,53 %	41,24 %
H	3,47 %	3,42 %.

Die Methylisophtalophosphinsäure bildet ein hartes, sprödes, gelbliches Pulver ohne krystallinische Eigenschaften. Es ist äusserst hygroskopisch, so dass das Pulver an der Luft sofort klebrig wird und zerfliesst. Daher ist es sehr leicht löslich in Wasser und lässt sich nicht im Exsikkator trocknen. Ferner ist es in Alkohol leicht, sehr schwer in Aether löslich. Die Verbindung ist eine vierbasische Säure. Bei 215° beginnt sie etwas zusammenzusintern und schmilzt gegen 255°. Wird sie stärker erhitzt, so spaltet auch sie sich leicht gemäss der Gleichung:

$$C_6H_2CH_3\begin{matrix}(COOH)_2\\PO(OH)_2\end{matrix} = C_6H_3CH_3\begin{matrix}(COOH)_2\\ \end{matrix} + HPO_3$$

in Uvitinsäure und Metaphosphorsäure. Nebenbei treten noch andere Zersetzungsprodukte in flüssiger Form in geringer Menge auf:

Die Zersetzung geschah, wie bei der vorbeschriebenen Säure, in einem umgebogenen Glasröhrchen.

Die gebildete Uvitinsäure war jedoch nicht rein, sondern es war ihr wahrscheinlich m-Toluylsäure beigemengt, welche aus ihr durch Abspaltung einer CO_2 Gruppe sich ja leicht bilden konnte.

$$C_6H_3\begin{matrix}(COOH)_2\\CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CH_3\end{matrix} + CO_2$$

Die m-Toluylsäure ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, während der Uvitinsäure diese Eigenschaft nicht zukommt und so musste sich letztere reinigen lassen, wenn sie andauernd mit Wasser gekocht wurde. Dies war in der That der Fall.

Die rohe Verbindung begann schon bei 155° theilweise zu schmelzen, die einmal gereinigte bei 260°, die abermals mit Wasser gekochte bei 280°. Die reine Uvitinsäure schmilzt bei 287° bis 288°. Leider gestattete nun die in zu geringer Menge vorliegende Verbindung eine weitere Reinigung nicht. Aus der rapiden Erhöhung des Schmelzpunktes und der geringen Differenz vom richtigen Schmelzpunkt geht indess mit einiger Sicherheit hervor, dass in der That Uvitinsäure vorlag. Auch die Schwerlöslichkeit in Wasser und Leichtlöslichkeit in Alkohol und Aether, ferner die Sublimirbarkeit hatte die vorliegende Säure mit der Uvitinsäure gemein. Im schwach verkohlten Rückstand wurde wieder die Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat nachgewiesen.

Auch bei dieser Säure musste darauf verzichtet werden, die Stellung des Phosphoratoms zu den beiden Karboxylgruppen festzustellen, da sie in zu geringer Quantität vorlag.

Methylisophtalophosphinsaures Silber.

$$C_6H_2CH_3\begin{matrix}(COOAg)_2\\PO(OAg)_2\end{matrix}$$

Das Salz wurde als weisser Niederschlag nach Neutralisation der Säure mit Ammoniak durch Wechselzersetzung mit salpetersaurem Silber erhalten.

Abfiltrirt und auf porösem Thon im Dunkeln getrocknet, lieferten 0,2949 g der Verbindung 0,2447 g AgCl.

Berechnet für: $C_9H_5O_7Ag_4$	Gefunden:
Ag 62,77 %	62,46 %.

Die Analyse musste in der Weise ausgeführt werden, dass die organische Substanz zunächst durch Glühen zerstört wurde. Beim direkten Ausfällen des Silbers aus unverkohlter Substanz mit Salzsäure wurden absolut falsche Zahlen gefunden, wie 41,27 %; 40,41 % und 25,52 % Ag.

Einem Gemisch von saurem und neutralem Salz konnten sie nicht entsprechen, da sämmtliche Analysen von ein und demselben Material ausgeführt wurden.

In Ammoniak und Salpetersäure ist die Verbindung sehr leicht löslich. Im direkten Sonnenlicht färbt sie sich nur sehr langsam bräunlich.

Versuche zur Gewinnung einer Dimesitylphosphinsäure.

Wie bei der Darstellung des Mesitylchlorphosphins beschrieben war, bildeten sich neben geringen Mengen dieses Körpers zum grössten Theil zähe braune harzartige Substanzen. Es lag die Vermuthung nahe, dass diese zu einem grossen Theile aus einer Doppelverbindung von Aluminiumchlorid und einem Chlorphosphin beständen, aus der sich eine Phosphinsäure hätte abscheiden lassen müssen, wie dieses z. B. auch A. Michaelis und Panek, sowie F. Rothe beim Tolylchlorphosphin resp. Pseudocumylchlorphosphin gelungen ist.

Da sich durch Extraktion mit Petroläther aus den dicken harzigen Substanzen weiter nichts ausziehen liess, so wurden sie zunächst mit wenig Wasser übergossen. Es trat unter schneller Erwärmung eine äusserst heftige Reaktion ein, und entwichen Augen und Geruchsorgane stark angreifende Dämpfe, die ebenso stechend wie Phosphortrichlorid, aber kaum an Phosphin erinnernd, rochen.

Die braunen Massen verwandelten sich bei Anwendung von wenig Wasser in eine röthliche, von weissen Flocken durchsetzte Substanz, die nach dem Erkalten fest wurde, mit mehr Wasser versetzt, blieben sie als braune, zähe Schmieren zurück.

Die überstehende saure Lösung wurde abgegossen und mit Ammoniak neutralisirt, wobei sich alles in Lösung gegangene Aluminiumoxychlorid als Hydroxyd ausschied. Vom Niederschlag abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft, hinterblieb eine weisse krystallinische Masse, die jedoch nur Spuren einer organischen Substanz aufwies und zum grössten Theil aus Chlorammonium bestand.

Hatte sich also überhaupt eine Phosphor enthaltende organische Verbindung gebildet, so musste sie in dem Rückstand als Säure nun enthalten sein.

Um sie zu isoliren, wurden die harzigen Substanzen nun zunächst mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Alkohol übergossen und erwärmt, wobei sich der grösste Theil klar auflöste. Die Lösung wurde von einem braunen Rückstande, der Phosphoroxyde enthielt, abfiltrirt und in einem offenen Gefässe einige Wochen sich selbst überlassen, wobei sie immer dickflüssiger und zäher wurde. Die Hoffnung aber, dass sich aus ihr Krystalle ausscheiden würden, verwirklichte sich nicht.

Weiter wurde versucht, aus der alkoholischen Lösung sowohl, wie aus einer neuen Menge festen Rückstandes durch Verreiben mit Ammoniak das Ammoniumsalz einer Säure zu gewinnen, aber auch hier waren alle Bemühungen erfolglos.

Wurde die alkoholische Lösung mit Salzsäure versetzt, so wurde sie milchig trübe, und nach einiger Zeit setzte sich an die Wände des Gefässes unter Klärung der Flüssigkeit eine klebrige klare Masse an, aus der jedoch nach weiterer Behandlung mit Alkohol nichts Festes zu erhalten war.

Ebenso erfolglos war ein weiterer Versuch, den durch Wasser noch nicht zersetzten Harzen organische Phosphorverbindungen durch Aceton zu entziehen.

Aceton wirkt auf die niederen Homologen des Benzols zwar kondensirend, indem es mit dem Chlorphosphin Diacetonphosphinsäuren bildet; bei den höheren Homologen vom Xylyl an sind aber die betreffenden Verbindungen nicht erhalten, sondern als Endprodukt wurde phosphinige Säure gewonnen.

Zur Ausführung des Versuches wurden die harzigen Substanzen mit ca. der fünffachen Menge Aceton übergossen. Es trat starke Erwärmung ein, und die grösste Menge ging in Lösung. Vom Ungelösten abfiltrirt, wurde das Aceton abdestillirt und der Rest in fünf Fraktionen aufgefangen, deren Quantität einander annähernd gleich war. Das Thermometer stieg ganz gleichmässig bis über 360°.

Die niedrigsten Fraktionen waren hell und dünnflüssig, die höheren dunkel olivenbraun, fluoreszirend und dickflüssig. Es liess sich aus ihnen kein bestimmter Körper isoliren, und selbst nach monatelangem Stehen krystallisirte nichts aus. Gegen Wasser verhielten sie sich indifferent.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir Pflicht und Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer für seine stete Theilnahme an meinen Arbeiten und für seine fortlaufende Hülfe mit Rat und That auch an diesem Orte meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Rostock, im October 1893.

Der Verfasser.